

09/926,671

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP01/02885  
03.04.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年11月24日

REC'D 15 JUN 2001

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-357808

出 願 人  
Applicant(s):

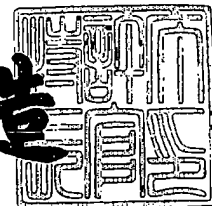
日本真空技術株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3037367

【書類名】 特許願

【整理番号】 K000330

【提出日】 平成12年11月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 田中 千晶

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 村上 裕彦

【特許出願人】

【識別番号】 000231464

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

【氏名又は名称】 日本真空技術株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060025

【住所又は居所】 東京都港区新橋2丁目16番1号ニュー新橋ビル703

【弁理士】

【氏名又は名称】 北村 欣一

【選任した代理人】

【識別番号】 100092381

【住所又は居所】 東京都港区新橋2丁目16番1号ニュー新橋ビル703

3

【弁理士】

【氏名又は名称】 町田 悦夫

特2000-357808

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012449

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806324

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質 S O G 膜の疎水化処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用いて、界面活性剤の存在下、加熱処理し、多孔質  $\text{SiO}_2$  膜を得、次いで、酸素プラズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処理のいずれかにより、得られた多孔質膜に残留する未反応 OH 基を除去することを特徴とする多孔質 S O G 膜の疎水化処理方法。

【請求項 2】 前記有機シランが加水分解可能な有機オキシシランであり、界面活性剤が陽イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質 S O G 膜の疎水化処理方法。

【請求項 3】 前記有機シランが T E O S または T M O S であり、界面活性剤がラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、またはメチルドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどから選ばれたハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の多孔質 S O G 膜の疎水化処理方法。

【請求項 4】 前記有機シラン 1 モルに対して、水 8 ~ 1 5 モル、界面活性剤 0. 1 ~ 0. 4 モル、酸加水分解またはアルカリ加水分解のための酸やアルカリ 0. 5 ~ 1. 5 モルを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多孔質 S O G 膜の疎水化処理方法。

【請求項 5】 有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用いて、これを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付することにより得た液を、界面活性剤の存在下、加熱処理をし、多孔質  $\text{SiO}_2$  膜を得、次いで、酸素プラ

ズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処理のいずれかにより、得られた多孔質膜に残留する未反応OH基を除去することを特徴とする多孔質SOG膜の疎水化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質SOG膜の疎水化処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの分野においてCuなどの配線が導入されると共に、配線構造や配線多層化のための層間絶縁膜などについての研究開発が行われている。すなわち、Cuなどの配線を用いるだけでは配線遅延を効果的に減少することが困難であるため、層間絶縁膜として低比誘電率酸化物膜（SiO<sub>2</sub>膜）を用いると共に、さらに低い比誘電率の膜を得るという観点から、この酸化物膜を多孔質にすることが提案されている。例えば、従来のSOG (spin on glass)の塗布法を利用して、無機SOGのシリル化により低比誘電率の多孔質SiO<sub>2</sub>膜を形成することが提案されている。また、プラズマCVD法を利用し、有機シランを用いてプラズマ重合し、低比誘電率のSiO<sub>2</sub>膜を形成することも提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上記した従来の方法によるSiO<sub>2</sub>膜の形成後に、CVDプロセスなどの半導体プロセスにおいてその上にさらに膜を積層させると、比誘電率が上昇してしまうという問題がある。無機SOGを用いて形成した多孔質SiO<sub>2</sub>膜の場合は、空孔の径が大きくなり過ぎてしまい、微細な細孔を形成して比誘電率を低い値にすることが困難であること、また、有機シランを用いて形成したSiO<sub>2</sub>膜の場合は、膜質の点で十分でなく、また、耐熱温度が低い（450℃以下）という問題もある。

【0004】

そこで、本発明者らは、上記従来技術の欠点を解消するために、低比誘電率の

多孔質層間絶縁膜であって、この層間絶縁膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない多孔質SOG膜の作製方法について平成12年4月3日付けで特願2000-101478号として特許出願した。しかしながら、無機SOGは多量のOH基を含んでいるため、焼成後であっても未反応のOH基が残留することがある。そのため、この残留OH基に雰囲気中の水分が吸着し、比誘電率が高くなり、また、Alなどの配線を腐食するという問題がある。

## 【0005】

本発明は、上記従来技術の欠点を解消するものであり、多孔質SOG膜から残留OH基を除去することにより、低比誘電率の層間絶縁膜であって、この層間絶縁膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない多孔質SOG膜の疎水化処理方法を提供することを課題とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

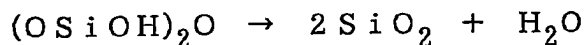
本発明者らは、層間絶縁膜の比誘電率は低い程好ましいという観点から、スパインコート法により低比誘電率の多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得るために、各種材料を選択し、好適な材料および反応条件を見出すべく鋭意開発を行うと共に、得られた膜の残留OH基を除去すべく鋭意開発を行ってきた。その結果、有機シランを用いる反応系に界面活性剤を添加することによって、多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得、次いで、得られた多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜に対して酸素プラズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処理のいずれかを行うことにより、該多孔質膜に残留する未反応OH基を除去することに成功し、比誘電率の低い多孔質膜であって、膜形成後の半導体プロセスにおいてその上に積層膜を形成しても比誘電率に変化のない疎水化された多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得て、本発明を完成させるに至った。

## 【0007】

本発明の多孔質SOG膜の疎水化処理方法は、有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用いて、界面活性剤の存在下、加熱処理し、多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得、次いで、酸素プラズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処

理のいずれかにより、得られた多孔質膜に残留する未反応OH基を除去することからなる。このOH基の除去は、上記処理により下記の反応が起こるためである。

## 【0008】



上記反応により残留OH基が $\text{H}_2\text{O}$ として除去され、雰囲気中の水分が多孔質膜に吸着することがなくなるので、比誘電率の低い多孔質膜が得られ、さらにAlなどの配線の腐食が抑えられる。また、この疎水化多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜は、後工程の半導体プロセスにおいてその上に積層膜を形成しても比誘電率に変化がない。

## 【0009】

有機シランは、TEOS（テトラメチルオルソシリケート）またはTMOS（テトラメトキシシラン）などのような加水分解可能な有機オキシシランであり、界面活性剤は、陽イオン性界面活性剤、特にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、またはメチルドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどから選ばれたハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤であることが好ましい。

## 【0010】

各原料の使用量は、有機シラン1モルに対して、水8～15モル、界面活性剤0.1～0.4モル、酸加水分解またはアルカリ加水分解のための酸やアルカリ0.5～1.5モルを用いることが好ましい。水が8モル未満であると得られる膜の比誘電率が小さくならず、15モルを超えると $\text{SiO}_2$ の固体が析出する。界面活性剤が0.1モル未満であると得られる膜の比誘電率は高くなり、0.4モルを超えると膜質が悪くなる。酸やアルカリが0.5モル未満であると所定の反応が進行せず、1.5モルを超えると反応系が固まってしまう。なお、アルコ

ールは、反応液全体の濃度を調整するために添加されるものであり、反応液の粘性に応じて、塗布しやすいように、その量を調節して添加される。

#### 【0011】

本発明の多孔質SOG膜の疎水化処理方法は、有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用いて、これを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付することにより得た液を、界面活性剤の存在下、加熱処理をし、多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得、次いで、酸素プラズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処理のいずれかにより、得られた多孔質膜に残留する未反応OH基を除去することからなる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の多孔質SOG膜の疎水化処理方法は、上記したように、有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用いて、これを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付することにより得た液に界面活性剤を添加したものを、半導体基板上に塗布し、界面活性剤の存在下、加熱処理をし、界面活性剤を蒸発させながら、また、反応系にその他の有機物質などが含まれている場合にはその物質を取り除きながら、多孔質 $\text{SiO}_2$ を得、次いで、酸素プラズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処理のいずれかにより、得られた多孔質膜に残留する未反応OH基を除去するものである。界面活性剤が蒸発するにつれて、膜内に多数の空隙部分（空孔率：約50%以上）が生じ、かくして多孔質膜が得られる。また、この多孔質膜に対して特定の疎水化処理を行うことにより、残留OH基が除去され、雰囲気中の水分の吸着を抑えることが可能となり、表面の改質された多孔質膜が得られる。

#### 【0013】

原料シランとしては、上記したような分解可能な有機オキシシランであれば、特に制限されることなく用いられる。アルコールとしては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒であれば、特に制限されることなく用いられる。界面活性剤としては、上記したようなハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤を用いることが好ましい。その他の



界面活性剤として、例えばジメチルデシルベンジルアンモニウムクロライド、ジエチルドデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルドデシルアンモニウムブロマイド、アリルジブチルドデシルアンモニウムブロマイド、ジエチルアセトニルドデシルアンモニウムクロライドなどを用いることもできる。

## 【0014】

加水分解は、酸による加水分解であってもアルカリによる加水分解であってもよく、その加水分解のために、硝酸や塩酸などの無機酸、ギ酸などの有機酸、アンモニアなどのアルカリを用いることができる。

## 【0015】

上記原料の使用量は、上記したように、原料有機シラン1モルに対して、水については8～15モルであり、界面活性剤については0.1～0.4モルであり、酸やアルカリについては0.5～1.5モルであることが好ましい。この界面活性剤の使用量と加熱処理（焼成処理）条件とを適宜選択することにより、所望の比誘電率を有する多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を適宜作製することが可能である。

## 【0016】

例えば、上記したようにして得られた有機シラン液を半導体基板上に通常のスピコート法などの塗布方法により塗布し、次いで公知の赤外線加熱炉などの加熱手段を用いて加熱処理し、水-アルコール系溶媒、および界面活性剤その他の有機物質などを蒸発せしめ、多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を作製する。この場合の加熱処理条件は、該溶媒および界面活性剤などを蒸発せしめ、多孔質膜を得ることができる条件であれば、特に制限はない。比誘電率の低い多孔質膜を得るためには、好ましくは、まず、空气中で200～350℃程度の温度で処理して主として溶媒を蒸発せしめ、次いで、例えば $100 \sim 10^{-5}$  Pa程度の低真空中、界面活性剤その他の有機物質などを蒸発させることのできる温度（例えば、250～500℃）で、得られる多孔質膜の構造が破壊されない時間の間処理すればよい。

## 【0017】

このようにして $\text{Si}$ 基板上に作製された多孔質膜について、以下のような吸湿試験を行って、その空孔の配向を吸湿特性に基づいて調べたところ、膜の側面には空孔の出口はなく、空孔は基板に対して垂直に配向していることが分かる。

(1) Si 基板上に多孔質 SiO<sub>2</sub> 膜を作製したものを試料とし、まず、該膜の上面と基板側面をも含めた膜の 4 つの側面とを蒸着重合ポリイミド膜により被覆する。

(2) 上記のように被覆した試料に対し、試料上面のポリイミド被覆膜だけを残して、4 つの側面を切り落とし、多孔質 SiO<sub>2</sub> 膜の断面が露出したものを調製する。

(3) 上記(1)で調製した被覆した状態の試料と、上記(2)で調製した多孔質 SiO<sub>2</sub> 膜の断面が露出した試料とについて、湿度 99%、温度 60℃、保持時間 24 時間の条件で吸湿試験を行った。このようにして行った吸湿試験後の試料の比誘電率を比較することにより、多孔質 SiO<sub>2</sub> 膜の側面からの吸湿の有無を判断する。

(4) 上記試験の結果、ポリイミドで被覆した状態のままの試料と、側面を切り落として多孔質 SiO<sub>2</sub> 膜の断面を露出した試料との吸湿試験後の比誘電率には差が認められなかったことから、多孔質 SiO<sub>2</sub> 膜の側面には空孔の出口はなく、この多孔質 SiO<sub>2</sub> 膜の空孔は、基板に対して垂直に配向しているものと認められる。

#### 【0018】

次いで、上記多孔質膜に対して酸素プラズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処理を行って多孔質膜を疎水化する。その際に生じる上記の反応は脱水を伴うため、通常の場合、多孔質膜が収縮し、膜にクラックが入る恐れがあるが、本発明により得られる多孔質膜は 50% 以上の空孔率があるため、上記反応による応力の発生をその膜構造自身が吸収するので、膜割れなどの現象は観察されない。

#### 【0019】

疎水化処理に関し、酸素プラズマ処理を代表例として以下説明する。

#### 【0020】

酸素プラズマ処理は、通常のマイクロ波放電を利用した酸素プラズマ処理装置で行われ得る。すなわち、図 1 に示したように、処理室 1 には、被処理基板 2 を載置するための基板ホルダー 3 が設けられ、このホルダーは加熱ヒーターなどの

加熱手段4を備えている。また、処理室1の側壁には、放電管からなる反応性ガスの導入部5と、マイクロ波電源6に接続したプラズマ発生部7とを備えた酸素プラズマ発生装置8が配設されている。この酸素プラズマ発生装置8は、ガス源9から導入される酸素ガスやこれに少量の他のガス(例えば、Ar、Kr、Xeなど)を混入したガスなどの反応性ガスをマイクロ波電源6でプラズマ化し、これを処理室1内に導入するように構成されている。上記処理室1を真空ポンプ10により処理室の側壁に設けられた真空排気口11を経て真空排気した後、基板ホルダー3上に載置され、加熱された被処理基板2上に形成されている多孔質SiO<sub>2</sub>膜に対して酸素プラズマ処理を行うと、上記反応式に従って残留OH基が除去される。すなわち、残留OH基はH<sub>2</sub>Oとなり、気化して真空排気口11から真空ポンプ10により排気される。この酸素プラズマ処理は、例えば、酸素含有ガス流量100～2000SCCM、RFおよびマイクロ波電力300～3000W、圧力0.5～2Torrで、所定の時間行われ得る。

#### 【0021】

上記プラズマ発生装置はダウンストリーム型であるが、これ以外にも平行平板電極型、ECR型などのプラズマ発生装置が利用可能である。プラズマ化の励起手段は特に制限されるものではない。さらに、上記酸素プラズマ処理以外にも、多孔質膜の残留OH基を除去できる処理手段であれば利用できる。例えば、多孔質膜に対して、通常の方法により、電子ビーム銃を用いて電子線を照射したり、または、紫外線を照射したりして残留OH基を除去することも可能である。

#### 【0022】

このようにして得られた疎水化多孔質SiO<sub>2</sub>膜について、アルミ電極などの電極を蒸着して比誘電率を測定すると、本発明の目的に合った疎水化多孔質SiO<sub>2</sub>膜が得られていることがわかる。すなわち、水分の吸着のない、比誘電率の低い多孔質層間絶縁膜であって、疎水化処理後の半導体プロセスにおいてさらに膜を積層させても比誘電率の上昇がほとんどない層間絶縁膜が得られる。

#### 【0023】

上記したように、好ましくはTEOSまたはTMOSなどの有機シランを用いると、例えば空孔率50%以上の低比誘電率の層間絶縁膜を作製することが可能

である。空孔率が高くなるに従って、例えば80%程に達すると、絶縁膜を構成する材料の物性に基づく比誘電率に対する寄与は少なくなり、空気の影響が支配的になるため、低比誘電率の層間絶縁膜が得られる。このような観点から、有機シランの代わりに加水分解可能なアルコキシドを用いても、有機シランの場合と同様に、低比誘電率層間絶縁膜としての疎水化多孔質膜を作製することができる。このようなアルコキシドとしては、例えば、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  などのような、周期表4A族に属するTi、Zrなどのアルコラートが用いられ得る。

## 【0024】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

## (実施例1)

多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜作製のための反応液を調製する原料として、TEOS1モルに対して、硝酸0.7モル、 $\text{H}_2\text{O}$ 12モル、エタノール15モル、所定量の界面活性剤を用い、多孔質SOG膜用の $\text{SiO}_2$ 液を調製した。界面活性剤として、*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド（関東化学（株）製、商品名：CTAC1）を、TEOS1モルに対して0.1、0.15、0.2、0.25モル添加して、塗布液を調製した。半導体基板（試料番号A～H）上に各塗布液を3000回転/分の条件でスピコートした。公知の赤外線加熱炉を用いて、塗布された各基板を表1に示すように、最初、空气中200～400℃で処理し、次いで、 $100\sim 10^{-5}\text{Pa}$ の雰囲気中400℃で焼成処理し、多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得た。この場合、最初の処理温度200℃から次工程の処理温度400℃へと昇温する時間を60分とし、その他の場合も同じ昇温速度とした。この昇温速度は特に制限される訳ではないが、得られた膜の膜質について、膜荒れが少なく、リーク電流も小さな値となるような範囲であればよい。また、真空焼成中の保持時間は膜構造の破壊が生じない範囲であればよく、本実施例では30分間保持して焼成した。

## 【0025】

次いで、得られた多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜（膜厚：0.7 $\mu\text{m}$ 、空孔率：80%）を

、通常のマイクロ波放電を利用した酸素プラズマ処理装置で処理した。すなわち、図1に示した酸素プラズマ処理室1内に設けられた基板ホルダー3上に、多孔質膜の作製されている被処理基板2を載置すると共に、加熱ヒーター4により加熱した(100℃)。一方、該処理室1の側壁に配設された酸素プラズマ発生装置8に、放電管からなる反応性ガス導入部5に接続したガス源9から、酸素ガス100SCCMを導入し、プラズマ発生部7に接続されたマイクロ波電源6(2.45GHz)を入れて該酸素ガスをプラズマ化した。このプラズマを該処理室1内の被処理基板2上に導入して、1分～5分程度酸素プラズマ処理を行った。該処理室の圧力は0.1 Torrにした。反応の結果得られた $H_2O$ を気化して、真空排気口11から真空ポンプ10により排気した。

## 【0026】

上記のようにして酸素プラズマ処理した多孔質膜についてFT-IR分析によりスペクトルを測定した(図2)。図2から明らかなように、酸素プラズマ処理していない多孔質膜の場合と異なり、本実施例により酸素プラズマ処理した多孔質膜の場合、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近にOH基のピークはなく、残留OH基が除去されていることが分かる。

## 【0027】

このようにして得られた疎水化多孔質 $SiO_2$ 膜および対照多孔質 $SiO_2$ 膜のそれぞれについて、アルミ電極を蒸着した後、HP社製比誘電率測定装置(RF IMPEDANCE ANALYZER 4191A)を用いて比誘電率を測定した。得られた比誘電率を表1に示す。

## 【0028】

表1中、比誘電率Aは、多孔質膜を形成した後に酸素プラズマ処理をせずに、アルミ電極を蒸着した対照試料について、1週間室内放置した後に測定したものであり、また、比誘電率Bは、多孔質膜を形成した後に酸素プラズマ処理をした疎水化多孔質膜にアルミ電極を蒸着した試料について、1週間室内放置した後に測定したものである。

## 【0029】

【表1】

試料 番号	最初の加熱 処理(℃)	次工程の加 熱処理(℃)	界面活性剤/T EOS (モル比)	比誘電率A ( $\epsilon/\epsilon_0$ )	比誘電率B ( $\epsilon/\epsilon_0$ )
A	200	400	0.1	8.2	3.8
B	200	400	0.15	8.5	3.2
C	200	400	0.2	7.6	2.0
D	200	400	0.25	7.5	1.5
E	250	400	0.25	7.2	1.5
F	300	400	0.25	8.1	2.5
G	350	400	0.25	8.3	3.2
H	400	400	0.25	10.2	4.1

## 【0030】

表1から明らかなように、空气中200～350℃で処理し、次いで低真空中400℃で処理した場合、1週間室内放置すると、7.2～8.5の範囲内の高い比誘電率（比誘電率A）を有するようになるが、酸素プラズマ処理して得られた疎水化多孔質膜の場合、1週間室内放置しても、1.5～3.8の範囲内の低い比誘電率（比誘電率B）を有している。このように、比誘電率Bの方が比誘電率Aよりも低い値が測定されたということは、残留OH基が除去され、水分吸着がなくなったということを意味している。このため、Alなどの配線を腐食することがなくなる。さらに、酸素プラズマ処理した疎水化多孔質SOG膜は、半導体プロセスにおいてCVDなどによりその上にさらに膜を積層させた場合も、比誘電率の上昇がほとんどなかった。

## 【0031】

上記実施例に従って基板上に多孔質SOG膜を作製した場合（酸素プラズマ処理せず）と、従来技術（無機SOGのシリル化による方法）により基板上に多孔質SiO<sub>2</sub>膜を作製した場合とについて、走査型電子顕微鏡（SEM）によりその断面写真（図3）をとり、各多孔質膜の膜質状態を観測した。このSEM像から、従来膜の場合、大きな径の空孔（数nm～数十nm）が観測されたが（図3（A））、本発明のSOG膜では極めて小さな空孔であり、実際、SEM観測できない1nm以下の空孔であることがわかる（図3（B））。

## 【0032】

また、界面活性剤として、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドの代わりにラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（花王（株）製、商品名：コータミン24P）を使用した場合も、上記と同様な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に従って酸素プラズマ処理するために用いる処理室の模式的断面図。

【図2】

本発明に従って得られた多孔質膜のFT-IRスペクトル。

【図3】

(A) 従来技術に従って得られた多孔質膜の断面についての走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

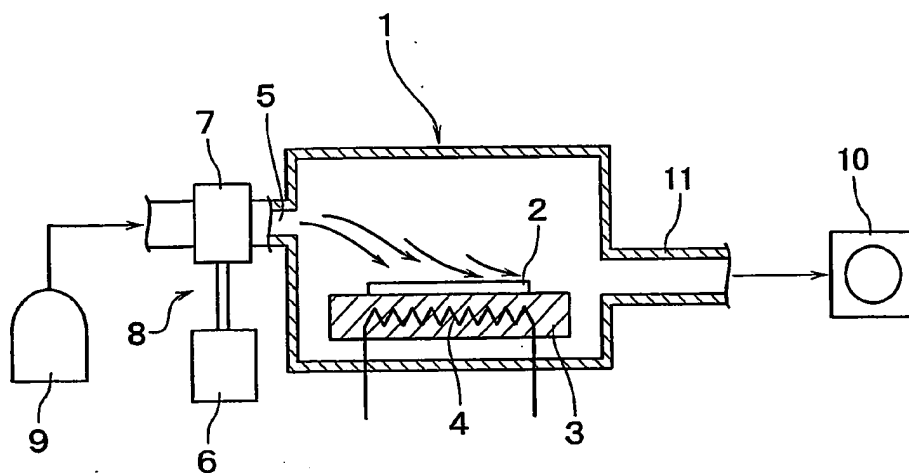
(B) 本発明による酸素プラズマ処理前の多孔質膜の断面についての走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

【符号の説明】

- |             |                |
|-------------|----------------|
| 1 酸素プラズマ処理室 | 2 被処理基板        |
| 3 基板ホルダー    | 4 加熱手段（加熱ヒーター） |
| 5 反応性ガスの導入部 | 6 マイクロ波電源      |
| 7 プラズマ発生部   | 8 酸素プラズマ発生装置   |
| 9 ガス源       | 10 真空ポンプ       |
| 11 真空排気口    |                |

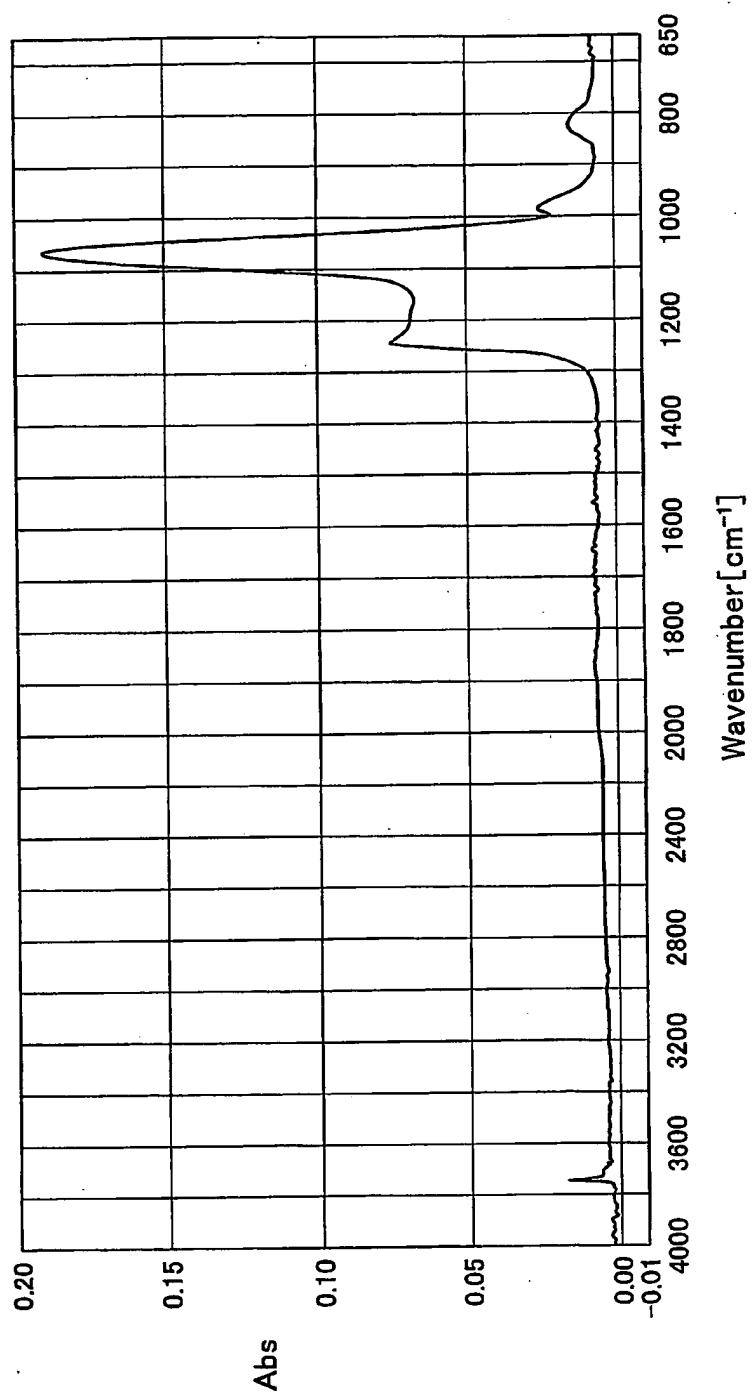
【書類名】 図面

【図1】





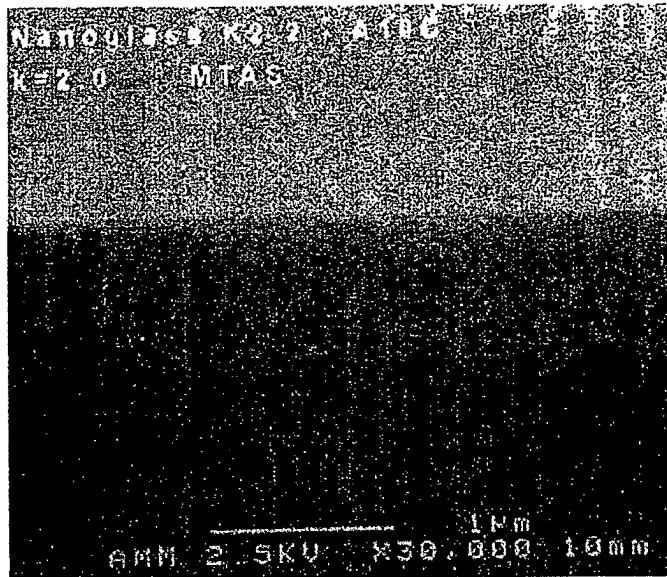
【図2】



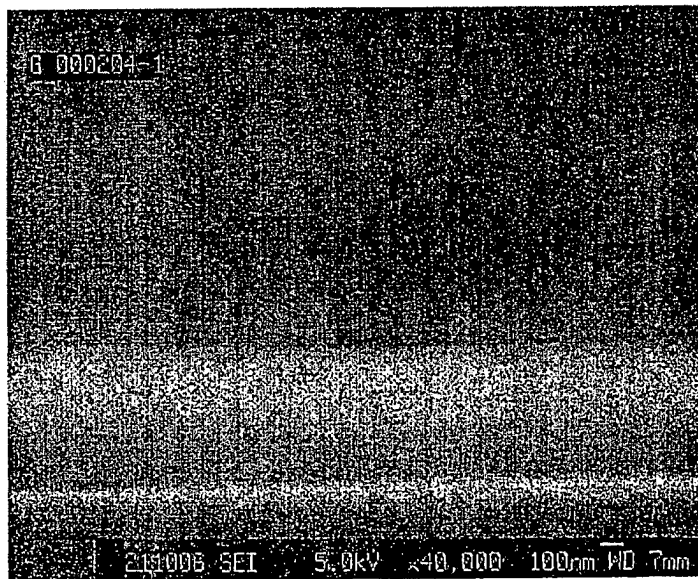
特2000-357808

【図3】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低比誘電率の層間絶縁膜であって、この層間絶縁膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない多孔質SiO<sub>2</sub>膜の疎水化処理方法の提供。

【解決手段】 有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用いて、界面活性剤の存在下、加熱処理し、多孔質SiO<sub>2</sub>膜を得、次いで、酸素プラズマ処理、電子線照射処理または紫外線照射処理のいずれかにより、得られた多孔質膜に残留する未反応OH基を除去する。

【選択図】 図2

特2000-357808

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231464]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

氏 名 日本真空技術株式会社